

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-282145

(43)Date of publication of application : 03.10.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2002-086485

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.2002

(72)Inventor : KURIYAMA KAZUYA

OKANO YUKIKO

YADA SHIZUKUNI

TAJIRI HIROYUKI

## (54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery with long cycle life and excellent safety.

SOLUTION: This nonaqueous secondary battery with a battery case housing a positive electrode, a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte including lithium salt wherein a positive electrode active material on the positive electrode is a mixture consisting of a lithium-manganese-based compound oxide and a lithium-nickel-based compound oxide, and a negative electrode active material on the negative electrode contains at least a double structure graphite particle in which the surface of the graphite particle whose spacing (d002) of (002) plane is 0.34 nm or less at X-ray wide-angle diffraction method is coated with an amorphous carbon layer exceeding spacing 0.34 nm, 200 mAh-255 mAh or lithium per gram of the negative electrode active material being occluded when the battery is fully charged.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-282145  
(P2003-282145A)

(43) 公開日 平成15年10月3日 (2003.10.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
			D
4/58		4/58	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-86485(P2002-86485)

(22) 出願日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(71) 出願人 000000284  
大阪瓦斯株式会社  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
(72) 発明者 栗山 和哉  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
株式会社関西新技術研究所内  
(72) 発明者 岡野 夕紀子  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
株式会社関西新技術研究所内  
(74) 代理人 100065215  
弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル寿命が長く、安全性に優れた非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極及びリチウム塩を含む非水系電解質を電池容器に収容した非水系二次電池において、前記正極における正極活物質が、リチウムマンガ系複合酸化物とリチウムニッケル系複合酸化物とからなる混合物であり、前記負極における負極活物質が、X線広角回折法による(002)面の面間隔(d002)が0.34nm以下である黒鉛系粒子の表面を、面間隔0.34nmを超える非晶質炭素層で被覆した二重構造黒鉛粒子を少なくとも含み、満充電時にリチウムを負極活物質1g当り200mAh~255mAh吸蔵することを特徴とする非水系二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極及びリチウム塩を含む非水系電解質を電池容器に収容した非水系二次電池において、前記正極における正極活物質が、リチウムマンガン系複合酸化物とリチウムニッケル系複合酸化物とからなる混合物であり、

前記負極における負極活物質が、X線広角回折法による(002)面の面間隔(d002)が0.34nm以下である黒鉛系粒子の表面を、面間隔0.34nmを超える非晶質炭素層で被覆した二重構造黒鉛粒子を少なくとも含み、満充電時にリチウムを負極活物質1g当り200mAh~255mAh吸蔵することを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】 負極活物質が、更に、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズを含むことを特徴とする請求項1に記載の非水系二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水系二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、携帯機器用小型二次電池の分野では、小型化および高容量化という相反するニーズに応えるべく、ニッケル水素電池、リチウム二次電池などの開発が急速に進んでおり、例えば、180Wh/l以上の体積エネルギー密度を有する電池が市販されている。特に、リチウムイオン電池は、350Wh/lを超える体積エネルギー密度を達成する可能性を有すること、および、金属リチウムを負極に用いるリチウム二次電池に比べて、安全性、サイクル特性などの信頼性に優れることから、その市場は飛躍的に拡大しつつある。この様なリチウムイオン電池の正極活物質としては、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物などの4Vを超える起電力を有する材料が用いられている。これらの中でも、電池特性に優れ、かつ合成も容易なリチウムコバルト複合酸化物が、現在最も多量に用いられている。

【0003】 しかしながら、原材料であるコバルトは、可採埋蔵量が少なく、かつ高価であるため、従来から、その代替物質としてリチウムニッケル複合酸化物の使用が検討されてきた。リチウムニッケル複合酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物と同様に層状岩塩構造を有し、200mAh/gを超える高容量材料である。

【0004】 しかしながら、リチウムニッケル複合酸化物は、充電時に生成する $Ni^{4+}$ が化学的に不安定であること、リチウムが構造中から多量に引き抜かれた高充電状態でのリチウムニッケル複合酸化物の構造が不安定であることなどに起因して、結晶格子からの酸素脱離開始温度が低いという問題点を有している。例えば、Solid State Ionics, 69, No. 3/4, 265 (1994)には、“充電状態のリチウムニッケル複合酸化物の酸素脱離開始温度は、従来

のリチウムコバルト酸化物に比べて低い”ことが報告されている。この様な理由により、リチウムニッケル複合酸化物を単独で正極活物質に用いた電池は、高容量が得られるにも関わらず、高充電状態での熱安定性に問題があり、電池としての安全性が十分に確保できないので、現在まで実用化されていない。一方、リチウムマンガン複合酸化物は、スピネル型の結晶構造を有するので、層状岩塩構造を有するリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物などは、構造的に異なる。この構造の相違に起因して、リチウムマンガン複合酸化物の高充電状態での酸素脱離開始温度は、リチウムコバルト複合酸化物およびリチウムニッケル複合酸化物に比べて高い。即ち、リチウムマンガン複合酸化物は、安全性の高い正極材料である。しかしながら、リチウムマンガン複合酸化物を正極に用いたリチウム二次電池は、充放電を繰り返すことによって徐々に容量が低下していく所謂“容量劣化”を引き起こす。このため、その実用化は困難であった。一般に、リチウムイオン電池には、安全性と優れたサイクル寿命が求められている。しかしながら、正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物を用いる電池は、高充電時の熱的安定性に欠けるという問題点がある。また、リチウムマンガン複合酸化物を用いる電池では、安全性は高いものの、(1)高エネルギー密度(高充放電容量)の実現と高サイクル寿命の両立が困難であること、および(2)自己放電により保存容量が減少するという2つの問題点がある。まず、リチウムマンガン複合酸化物を用いる電池において、高容量が実現できない原因としては、複合酸化物合成時の反応の不均一、混入不純物の影響などが考えられる。また、充放電サイクルに伴う容量の劣化原因としては、Liの出入りに伴う電荷補償としてMnイオンの平均価数が3価と4価との間で変化して、そのためにJahn-Teller歪みが結晶中に生じること、リチウムマンガン複合酸化物からのMnが溶出すること、溶出したMnが負極活物質上またはセパレータ上に析出することに起因してインピーダンスが上昇すること、さらには、不純物の影響、活物質粒子の遊離による不活性化、含水水分により電解液中に生成した酸の影響、リチウムマンガン複合酸化物からの酸素放出による電解液の劣化などが考えられる。スピネル単一相が形成されている場合には、Mnの溶出原因は、スピネル構造中の3価のMnが、4価と2価に一部不均化することにより電解液中に溶解し易い形になってしまうこと、Liイオンの相対的な不足から溶出してしまうことなどが考えられる。その結果、充放電の繰り返しにより不可逆な容量分の発生、および結晶中の原子配列の乱れが促進されるとともに、溶出したMnイオンが負極或いはセパレータに析出して、Liイオンの移動を妨げるものと推測される。また、リチウムマンガン複合酸化物はLiイオンを出し入れすることにより、結晶はJahn-Teller効果により歪み、単位格子長の数%の膨張収縮を伴う。したがって、充放

電サイクルを繰り返すことにより、粒子の一部電気的な孤立により活物質として機能しなくなることも推測される。さらに、Mn溶出とともにリチウムマンガン複合酸化物からの酸素の放出も容易になってくるものと考えられる。酸素の放出量が多くなってくると、電解液の分解を促進するものと推測され、電解液の劣化による充放電サイクル劣化も生じるものと推測される。この様なMn溶出の抑制、格子歪みの低減、酸素欠損の低減などを実現することが、リチウム電池のサイクル特性を改善する上で重要である。そこで、特開平2-270268号公報は、Liの組成を化学量論比に対し十分過剰とすることにより、サイクル特性を向上させることを提案している。さらに、リチウムマンガン複合酸化物のMn元素の一部をCo、Ni、Fe、Cr、Alなどの添加ないしドーブにより置換して、サイクル特性を改善する提案もされている（特開平4-141954号公報、特開平4-160758号公報、特開平4-169076号公報、特開平4-237970号公報、特開平4-282560号公報、特開平4-289662号公報など）。これらのLi過剰組成、金属元素の添加などの手法は、サイクル特性の向上には、効果を発揮するものの、逆に充放電容量の低減を伴うので、高サイクル寿命と高容量との両方を満足させるには至っていない。

【0005】小型電池の負極活物質として、特開昭57-208079号公報および特開昭63-24555号公報は、可撓性に優れ、かつ充放電サイクル時にリチウムが樹枝状に析出する恐れのない材料として、黒鉛を提案している。現在、天然黒鉛、人造黒鉛、酸処理により不純物を低減した黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化炭素繊維などの黒鉛系材料が、独特の層構造に基づいて層間化合物を形成するという性質を有するので、この性質を利用した二次電池用電極材料として、実用化されている。さらに、結晶性の低い材料の使用も、提案されている。例えば、特開昭63-24555号公報は、電解液の分解を抑制するために、炭化水素を気相で熱分解して得られる乱層構造と選択配向性とを有する種々の炭素材料を開示している。

【0006】しかしながら、これらの高結晶性材料は、長所と短所とを持ち合わせている。

【0007】黒鉛を代表とする結晶性の高い炭素材料を負極材料として使用する場合には、理論的にはリチウムの吸蔵・放出に伴う電位の変化が小さくなり、電池として利用できる容量が大きくなることが知られている。

【0008】しかしながら、炭素材料の結晶性が高くなるとともに、電解液の分解に伴うものと思われる充放電効率の低下が生じ、さらに充放電の繰り返しに伴う結晶の膨張/収縮により、炭素材料が破壊されるに至る。

【0009】また、これら黒鉛系の炭素材料を負極に使用し、安全性の高いリチウムマンガン複合酸化物を含む正極を用いた場合、サイクル容量が大きく低下する。この現象は、負極活物質の利用率を活物質1g当り25mAhと

したときに顕著である。この原因は明らかでないが、黒鉛系材料は充放電時の電位が低いため、その表面に充放電時電解液中に存在するマンガン溶出物が析出し、電解液の分解、ガス発生等に関与するものと思われる。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の問題点を鑑み成されたものであって、サイクル寿命が長く、安全性に優れた非水系二次電池を提供することを主な目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の様な技術の現状に留意しつつ研究を進めた結果、特定の活物質などを用いることにより、上記目的を達成することに成功した。すなわち本発明は、下記の非水系二次電池に係るものである。

1. 正極、負極及びリチウム塩を含む非水系電解質を電池容器に収容した非水系二次電池において、前記正極における正極活物質が、リチウムマンガン系複合酸化物とリチウムニッケル系複合酸化物とからなる混合物であり、前記負極における負極活物質が、X線広角回折法による(002)面の面間隔(d002)が0.34nm以下である黒鉛系粒子の表面を、面間隔0.34nmを超える非晶質炭素層で被覆した二重構造黒鉛粒子を少なくとも含み、満充電時にリチウムを負極活物質1g当り200mAh~255mAh吸蔵することを特徴とする非水系二次電池。

2. 負極活物質が、更に、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズを含むことを特徴とする上記1に記載の非水系二次電池。

#### 【0012】

30 【発明の実施の形態】本発明の非水系二次電池では、正極活物質として、リチウムマンガン系複合酸化物とリチウムニッケル系複合酸化物との混合物を使用する。

【0013】本発明において用いるリチウムマンガン系複合酸化物として、例えば、リチウムマンガン複合酸化物(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、リチウムマンガン複合酸化物に少なくとも1種の異種金属元素を添加した複合酸化物(Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-a-b</sub>MA<sub>b</sub>O<sub>4</sub>)、リチウムを量論比よりも過剰に含むリチウムマンガン複合酸化物(Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>)などを例示することができる。

40 【0014】リチウムマンガン複合酸化物に少なくとも1種の異種金属元素を添加した複合酸化物(Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-a-b</sub>MA<sub>b</sub>O<sub>4</sub>)において、式中のMAは、異種金属元素を示す。MAとしては、例えば、Al、Mg、Cr、Fe、Co、Niなどを例示することができ、これらの中では、Al、Mg、Crなどが好ましい。前記式中のaの値は、通常0.01~0.2程度であり、好ましくは0.03~0.15程度である。前記式中のbの値は、通常0.01~0.2程度であり、好ましくは0.03~0.15程度である。

50 【0015】リチウムを量論比よりも過剰に含むリチウムマンガン複合酸化物Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>において、式中のx

は、通常0.01~0.2程度であり、好ましくは0.03~0.15程度である。

【0016】本発明において用いるリチウムニッケル系複合酸化物としては、例えば、リチウムニッケル複合酸化物に少なくとも1種の異種金属元素を添加した複合酸化物(LiNi<sub>1-c</sub>MB<sub>c</sub>O<sub>2</sub>)などが挙げられる。

【0017】リチウムニッケル複合酸化物に少なくとも1種の異種金属元素を添加した複合酸化物(LiNi<sub>1-c</sub>MB<sub>c</sub>O<sub>2</sub>)において、MBは異種金属元素を示す。MBとしては、例えば、Co、Al、Mnなどを例示することができる。前記式中のcは、通常0.01~0.5程度、好ましくは0.1~0.3程度である。

【0018】本発明で正極活物質として使用する混合物中のリチウムマンガン系複合酸化物の割合は、リチウムマンガン系複合酸化物とリチウムニッケル系複合酸化物の合計を100重量部としたときに、通常70~95重量部程度、好ましくは70~85重量部程度である。リチウムニッケル系複合酸化物の割合は、リチウムマンガン系複合酸化物とリチウムニッケル系複合酸化物の合計を100重量部としたときに、通常5~30重量部程度、好ましくは15~30重量部程度である。上記範囲内とすることによって、容量向上及びサイクル特性改善効果をより確実に得ることができ、またより確実に安定な電池を得ることができる。

【0019】正極活物質の平均粒径は、特に制限されず、従来の活物質の粒径と同程度とすることができる。正極活物質の平均粒径は、通常1~60 $\mu$ m程度、好ましくは5~40 $\mu$ m程度、より好ましくは10~30 $\mu$ m程度である。なお、本明細書において、「平均粒径」とは、乾式レーザー回折測定法により得られた体積粒度分布における中心粒径を意味する。

【0020】正極活物質の比表面積は、特に制限されないが、通常1m<sup>2</sup>/g以下程度であり、より好ましくは0.2~0.7m<sup>2</sup>/g程度である。なお、本明細書において、「比表面積」とは、窒素ガスを使用するBET法による測定値を示す。

【0021】本発明において用いる負極活物質は、黒鉛粒子からなるコア部表面を非晶質炭素により被覆した二重構造黒鉛粒子を少なくとも含む。即ち、前記二重構造黒鉛粒子のみを負極活物質として用いてもよく、または前記二重構造黒鉛粒子と他の成分との混合物を負極活物質として用いてもよい。例えば、前記二重構造黒鉛粒子と黒鉛化メソカーボンマイクロビーズとの混合物を例示することができる。

【0022】二重構造黒鉛粒子のコア部である黒鉛粒子は、X線広角回折法による(002)面の面間隔(d002)が、通常0.34nm以下程度であり、より好ましくは0.3354~0.338nm程度、さらに好ましくは0.3354~0.336nm程度である。この値が大きすぎる場合には、コア部の結晶性が低くなるので、リチウムイオンの放出に伴う電位の変化が

大きくなり電池として利用できる有効容量が低くなる。

【0023】黒鉛系粒子コア部を被覆している非晶質炭素層の面間隔は、X線広角回折法による(002)面の面間隔(d002)が0.34nmを超える程度であり、より好ましくは0.34nmを超え0.38nm以下程度であり、さらに好ましくは0.34nmを超え0.36nm以下程度である。被覆層におけるこの値が小さすぎる場合には、結晶性が高すぎて、電解液の分解によるものと推測される充放電効率の低下が生じるとともに、充放電の繰返しに伴う結晶の面間隔の膨張/収縮により、炭素材料が破壊される危険性が増大する。一方、(002)面の面間隔(d002)が大きすぎる場合には、リチウムイオンが移動し難くなり、電池として利用できる容量が小さくなる。本発明において用いる二重構造黒鉛粒子の製造方法は、特に限定されず、例えば、WO 97/18160号などに記載されている公知の方法を用いることができる。

【0024】黒鉛化メソカーボンマイクロビーズにおいて、X線広角回折法による(002)面の両面間隔(d002)は、通常0.34nm未満程度であり、より好ましくは0.3354~0.338nm程度であり、さらに好ましくは0.3354~0.336nm程度である。黒鉛化メソカーボンマイクロビーズの製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、特開平9-151382号公報に記載されている方法などの公知の方法を用いることができる。

【0025】負極活物質として、二重構造黒鉛粒子と黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)との混合物を用いる場合、その混合比は特に制限されない。二重構造黒鉛粒子と黒鉛化メソカーボンマイクロビーズとの合計を100重量部とすると、二重構造黒鉛粒子は、通常50~95重量部程度であり、好ましくは60~80重量部程度である。MCMBを含む場合には、集電体に対する接着性が向上するので、バインダーの使用量を減らすことができる。その結果、電池容量を増大することができる。MCMBの混合量を上記範囲とすることによって、より確実に電池容量を増大することができる。

【0026】負極活物質の平均粒径は、特に制限されず、例えば従来の活物質の粒径と同様とすることができる。平均粒径は、通常1~60 $\mu$ m程度、好ましくは5~40 $\mu$ m程度、より好ましくは10~30 $\mu$ m程度である。

【0027】負極活物質の比表面積は、特に制限されないが、通常0.2~3m<sup>2</sup>/g程度であり、好ましくは0.2~2.5m<sup>2</sup>/g程度である。

【0028】本発明における負極活物質のリチウム吸蔵量は、満充電時にリチウムを活物質1g当り200mAh~255mAh程度である。負極活物質のリチウム吸蔵量が小さすぎる場合には、電池の容量が小さくなりすぎ、一方、大きすぎる場合には、高温におけるサイクル寿命が極端に低下する。

【0029】本発明の非水二次電池は、セパレータを備えていてもよい。セパレータは、特に限定されず公知の

ものを用いることができ、電池の耐熱性、所望の安全性などに応じて適宜決定することができる。セパレータの材質として、例えば、ポリオレフィン系材料(ポリエチレン、ポリプロピレンなど)などの微孔膜; ポリアミド、クラフト紙、ガラス、セルロース系材料(レーヨンなど)などの不織布などが挙げられる。

【0030】セパレータの構成は、特に限定されるものではなく、例えば、単層又は複層のセパレータを用いることができる。複層とする場合には少なくとも1枚は不織布を用いることが好ましい。不織布を少なくとも1枚用いる場合には、サイクル特性が向上する。

【0031】本発明の二次電池は、リチウム塩を含む非水系電解質を用いる。非水系電解質に含まれるリチウム塩は、特に制限されず、正極材料、負極材料などの種類、充電電圧などの使用条件などを総合的に考慮して、常法に従って公知のリチウム塩の中から適宜決定することができる。例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ などを例示することができ、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ が好ましい。

【0032】非水系電解質に含まれる溶媒は、正極材料、負極材料などの種類、充電電圧などの使用条件などを総合的に考慮して、常法に従って適宜決定することができる。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、酢酸メチル、蟻酸メチルなどを例示することができる。溶媒は、1種を単独で用いても良く、または2種以上を併用してもよい。

【0033】リチウム塩の濃度は、特に限定されるものではないが、溶媒1リットル当たり通常0.5~2mol程度である。

【0034】非水系電解質は、当然のことながら、水分含有量ができるだけ低いもの、具体的には水分含有量100ppm以下程度のものが好ましい。なお、本明細書で使用する「非水系電解質」という用語は、非水系電解液および有機電解液を含むものであり、さらにはゲル状ないし固体状の電解質も含む。

【0035】本発明において用いる非水系電解質は、必要に応じて、ジスルフィド誘導体などの公知の添加剤を含んでいてもよい。これらの添加剤の配合量は、本発明の効果が奏される限り特に制限されないが、非水系電解質全体に対して、通常0.01~5重量%程度である。

【0036】本発明の正極及び負極は、所望の非水系二次電池の形状、特性などを考慮しつつ、公知の方法(例えば成形など)により作成することができる。より具体的には、活物質とバインダーと、必要に応じて導電材と有機溶媒とを含む混合物を集電体に塗布後、乾燥し、成形する方法などを例示することができる。

【0037】バインダーは、特に限定されず、具体例として、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリ四フッ化エチ

レンなどのフッ素系樹脂; フッ素ゴム、SBRなどのゴム系材料; ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン; アクリル樹脂などを例示でき、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)系材料が好ましく、特に、PVDF構造中に-COOH基などを導入した変性PVDFがより好ましい。

【0038】バインダーの配合量は、本発明の正極または負極活物質の種類、粒径、形状、目的とする電極の厚み、強度などに応じて適宜決定すれば良く、特に限定されるものではないが、正極活物質または負極活物質を100重量部としたときに、通常1~30重量部程度である。負極活物質として、二重構造黒鉛粒子と黒鉛化メソカーボンマイクロビーズとの混合物を用いた場合には、より少量のバインダーにより負極を製造することができる。前記混合物を負極活物質として用いる場合、バインダーの配合量は、負極活物質を100重量部としたときに、通常1~10重量部程度としてもよい。

【0039】導電材は、当該分野において公知の導電材を用いることができ、例えば、アセチレンブラック、天然黒鉛、人工黒鉛、ケッチェンブラックなどを例示することができる。

【0040】正極における導電材の使用量は、特に制限されず、活物質の種類などに応じて適宜設定することができる。正極における導電材の使用量は、正極活物質を100重量部としたときに、通常20重量部以下程度である。負極においては、導電材は不用あるいは混合するとしても負極活物質100重量部に対して、通常0.1~10重量部程度と少なくする方が本発明の効果を得やすい。

【0041】有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)などを例示することができる。

【0042】集電体は、特に限定されず、正極用集電体として、例えば、アルミ箔、負極用集電体として、例えば、銅箔、ステンレス鋼箔などが挙げられる。さらに、金属箔上あるいは金属の隙間に電極が形成可能であるもの、例えば、エキスパンドメタル、メッシュなどを正極用および負極用集電体として用いることができる。

【0043】本発明の非水系二次電池の形状、大きさなどは、特に限定されるものではなく、それぞれの用途に応じて、円筒型、角型、薄型、箱型などの任意の形状を選択することができる。また、寸法も、用途などに応じて適宜選択することができる。

【0044】

【発明の効果】本発明によると、サイクル寿命に優れた非水系二次電池を提供することができる。即ち、繰り返し使用した場合に、高い放電容量を維持できる非水系二次電池を提供することができる。

【0045】本発明によると、安全性に優れた非水系二次電池を提供することができる。

【0046】

【実施例】以下、本発明の実施例を示し、本発明をさら

に具体的に説明する。本発明は、これら実施例の記載により限定されるものではない。

#### 【0047】実施例1

(1) リチウムマンガン系複合酸化物として $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 、リチウムニッケル系複合酸化物として $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ および導電材であるアセチレンブラックとを乾式混合した。バインダーであるポリフッ化ビニリデン(PVDF)を溶解させたN-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に、得られた混合物を均一に分散させて、スラリー1を調製した。次いで、スラリー1を集電体となるアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥した後、プレスを行い、正極を得た。正極中の固形分比率(重量比)は、リチウムマンガン系複合酸化物：リチウムニッケル系複合酸化物：アセチレンブラック：PVDF=72：18：4：6とした。

【0048】本実施例において、正極の塗布面積( $W1 \times W2$ )は、 $50 \times 30\text{mm}^2$ である。また、電極にはスラリー1が塗布されていない集電部が設けられている。

【0049】(2) 二重構造黒鉛粒子(黒鉛粒子コアの(002)面の面間隔( $d_{002}$ )=0.34nm未満、被覆層の(002)面の面間隔( $d_{002}$ )=0.34nmを越える)と導電材であるアセチレンブラックを乾式混合した。バインダーであるPVDFを溶解させたNMP中に、得られた混合物を均一に分散させ、スラリー2を調製した。次いで、スラリー2を集電体となる銅箔の両面に塗布し、乾燥した後、プレスを行い、負極を得た。ここでの負極活物質塗布量は、電池の満充電時のリチウム吸蔵量が活物質1g当り230mAhに相当する量とした。

【0050】負極中の固形分比率(重量比)は、二重構造黒鉛粒子：アセチレンブラック：PVDF=93：2：6とした。

【0051】負極の塗布面積( $W1 \times W2$ )は、 $52 \times 32\text{mm}^2$ である。また、電極にはスラリー2が塗布されていない集電部が設けられている。

【0052】さらに、上記と同様の手法により片面だけにスラリー2を塗布し、片面電極(負極)を作製した。片面電極は、後述の電極積層体において外側に配置される。

【0053】(3) 上記(1)項で得られた正極8枚と上記(2)項で得られた負極7枚(内片面2枚)とを、セパレータ(ポリエチレン製微孔膜；目付13.3g/m<sup>2</sup>)を介して交互に積層して、電極積層体を作製した。

【0054】(4) 上記(3)項で得られた電極積層体の正極集電部にアルミニウム製の正極端子を、負極集電部にニッケル製の負極端子をスポット溶接して取り付けした後、厚さ0.11mmのアルミニウム樹脂ラミネートフィルム(アルミニウム層0.02mm)を外装体とした容器に收容し、エチレンカーボネート及びエチルメチルカーボネートを体積比30：70に混合した溶媒に1mol/lの濃度に $\text{LiPF}_6$ を溶解した電解液を注液、含浸した。その後、容器の内圧が0.1気圧となるように封口し扁平状の非水系二次

電池を得た。

【0055】(5) この電池を用いて「120mAの電流で4.2Vまで充電した後、4.2Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を合計8時間行い、続いて120mAの定電流で2.5Vまで放電する」充放電サイクルを1サイクルとして、100サイクル行った。また、サイクル特性を評価するために、1サイクルおよび100サイクル時点の放電容量から容量維持率を算出した。結果を表1に示す。

【0056】また、安全性評価試験として、UL-1642に準じて過充電試験を行った。過充電試験は、電池を120mAの電流で4.2Vまで充電し、続いて4.2Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を合計8時間行なって満充電状態とした後、1C電流で過充電量250%まで充電を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0057】実施例2

実施例1の(2)における負極活物質を二重構造黒鉛粒子と黒鉛化メソカーボンマイクロビーズの混合物とし、負極中の固形分比率(重量比)を、二重構造黒鉛粒子：アセチレンブラック：PVDF=64.4：27.6：2.6とした以外は、実施例1と同様の方法により電池を作成し、そのサイクル特性および容量維持率を測定すると共に、過充電試験を実施した。結果を表1に示す。

#### 【0058】比較例1

実施例1の(2)における負極活物質塗布量を、電池の満充電時のリチウム吸蔵量が活物質1g当り190mAhに相当する量とした以外は、実施例1と同様の方法により電池を作成し、そのサイクル特性および容量維持率を測定すると共に、過充電試験を実施した。結果を表1に示す。

#### 【0059】比較例2

実施例1の(2)における負極活物質塗布量を、電池の満充電時のリチウム吸蔵量が活物質1g当り260mAhに相当する量とした以外は、実施例1と同様の方法により電池を作成し、そのサイクル特性および容量維持率を測定すると共に、過充電試験を実施した。結果を表1に示す。

#### 【0060】比較例3

実施例1の(1)における正極活物質をリチウムコバルト複合酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )とした以外は、実施例1と同様の方法により、電池を作成し、サイクル特性および容量維持率を測定すると共に、過充電試験を実施した。結果を表1に示す。

#### 【0061】比較例4

実施例1の(2)における負極活物質を黒鉛化メソカーボンマイクロビーズのみとした以外は、実施例1と同様の方法により電池を作成し、サイクル特性および容量維持率を測定すると共に、過充電試験を実施した。結果を表1に示す。

#### 【0062】

#### 【表1】

□

□

	サイクル特性			過充電試験
	1サイクル放電容量 (mAh)	100サイクル放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)	
実施例1	560	538	96	発煙・発火なし
実施例2	552	535	97	発煙・発火なし
比較例1	500	524	95	発煙・発火なし
比較例2	585	345	59	発煙・発火なし
比較例3	620	589	85	発火
比較例4	540	378	70	発煙・発火なし

【0063】表1に示す結果から明らかな様に、実施例1および2において製造した電池は、サイクル特性に優れ、且つ高い安全性を示した。

【0064】実施例において製造した電池は、十分な電

池容量を示すと共に、電解液の分解によるものと推測される充放電効率の低下が実質的に抑制され、負極活物質中の黒鉛構造の破壊も防止される。

フロントページの続き

(72)発明者 矢田 静邦  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
株式会社関西新技術研究所内  
(72)発明者 田尻 博幸  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL07 AL08  
AM03 AM04 AM05 AM07 HJ04  
HJ19  
5H050 AA07 AA15 BA17 CA07 CB07  
CB09 DA03 GA28 HA04 HA19